

540 640

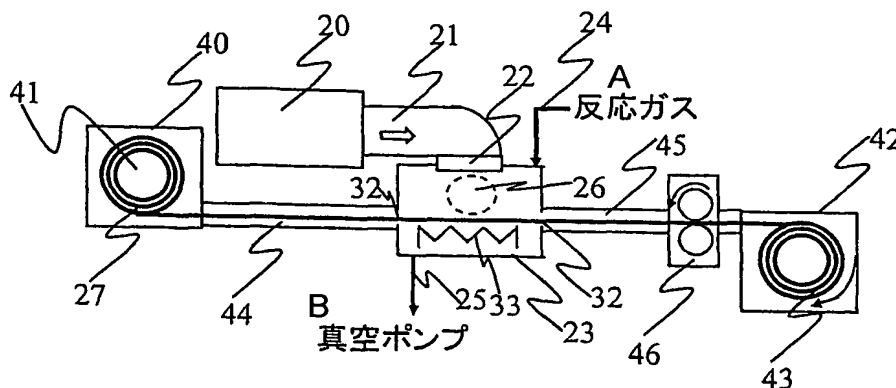


(10) 国際公開番号
WO 2004/059047 A1

- | | | |
|---|----------------------------------|---|
| (51) 国際特許分類: | C30B 29/04, 29/06, C23C 16/27 | (72) 発明者; および |
| (21) 国際出願番号: | PCT/JP2003/016552 | (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤村 宏幸 (FUJIMURA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒144-8510 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内 Tokyo (JP). 芹川 ロベルト 正浩 (SERIKAWA, Roberto Masahiro) [JP/JP]; 〒251-8502 神奈川県 藤沢市 本藤沢 4 丁目 2 番 1 号 株式会社荏原総合研究所内 Kanagawa (JP). 石川 直揮 (ISHIKAWA, Naoki) [JP/JP]; 〒379-0127 群馬県 安中市 磯辺 3-1-3-3 7 信越化学桜ヶ丘寮 D-115 Gunma (JP). 三島 孝博 (MISHIMA, Takahiro) [JP/JP]; 〒651-2273 兵庫県 神戸市 西区 糺台 3-2-7 Hyogo (JP). |
| (22) 国際出願日: | 2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003) | |
| (25) 国際出願の言語: | 日本語 | |
| (26) 国際公開の言語: | 日本語 | |
| (30) 優先権データ:
特願 2002-374788 | 2002 年 12 月 25 日 (25.12.2002) JP | |
| (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社荏原製作所 (EBARA CORPORATION) [JP/JP]; 〒144-8510 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 Tokyo (JP). | | (74) 代理人: 大野 聖二, 外 (OHNO, Seiji et al.); 〒100-6036 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号 霞が関ビル 3 6 階 大野総合法律事務所 Tokyo (JP). |

(54) Title: DIAMOND FILM-FORMING SILICON AND ITS MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: ダイヤモンド成膜シリコンおよびその製造方法



A...REACTION GAS
B...VACUUM PUMP

(S7) Abstract: (Problem) To provide a diamond film-forming silicon used for a diamond electrode applicable industrially. **(Solving Means)** A diamond film-forming silicon is used. On at least a part of the silicon base having a thickness of 500 μm or less, a film is formed of conductive diamond. The silicon base having a thickness of 500 μm or less is fabricated by a plate crystal growing method. A film is formed of conductive diamond on the silicon base by chemical vapor deposition. Thus a diamond film-forming silicon is manufactured. The diamond film-forming silicon has a flexibility, and hence it can be attached to a conductive support, thereby easily producing a large-area electrode and a three-dimensionally shaped electrode.

(57) 要約: (課題) 工業的に利用可能なダイヤモンド電極に用いるダイヤモンド成膜シリコンを提供する。 (解決手段) 厚さが500 μm 以下のシリコン基材の少なくとも1部を導電性ダイヤモンドで成膜したダイヤモンド成膜シリコンを用いる。板状結晶成長法により厚さが500 μm 以下のシリコン基材を製造し、このシリコン基材をケミカルバーパーデポジションにより導電性ダイヤモンドで成膜す

〔続葉有〕

WO 2004/059047 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

ダイヤモンド成膜シリコンおよびその製造方法

技術分野

- 5 本発明は、導電性ダイヤモンドで成膜されたシリコンおよびその製造方法に関する。

背景技術

- 10 ダイヤモンドは、宝石、装飾品に用いられる光輝的特性を有するとともに、地球上で知られている最も硬い物質の一つであり、耐磨耗性、耐薬品性、耐圧力性等の優れた物理化学的安定性を示す物質である。この物理化学的安定性を応用した身近なものとしては、ガラスのダイヤモンドカッター、ドリルの刃、グラインダーの刃等数多くの応用品がある。

- 15 またさらに、ダイヤモンドの炭素は、シリコンと同じ第Ⅳ族の元素である。このため、炭素がダイヤモンド構造（ sp^3 結晶系）を形成すると、シリコンと同様に半導体特性を示し、原子間の結合力が強く、荷電子の束縛エネルギーに対応し、室温で約5.5 eVという大きなバンドギャップを持つようになる。そして、シリコンと同様に、硼素等の第Ⅲ族の元素をドーパントとして用いることによりp型の半導体となり、また、窒素、リン等の第Ⅴ族の元素をドーパントとして用
- 20 いることによりn型の半導体となるため、ダイヤモンド電子デバイスの応用研究が進められている（非特許文献1参照）。純粋なダイヤモンドは、優れた絶縁体であるが、このドーパントの量を調整することにより、絶縁体から金属並みの導電性まで、任意の導電性を示すものに変更可能な材料である。

- 25 近年、このダイヤモンドは、前記の物理化学特性や半導体特性以外に、特異的な電気化学特性をもつことが明らかにされ始めている。ダイヤモンドを電極として用いた場合、水溶液中では大きな絶対過電圧値でしか酸素と水素の双方の発生が起こらず、従って広い熱力学の窓を示すことが明らかにされている。熱力学的計算からは、水素発生過電圧は水素標準参照電極（SHE）に対して0 Vであり、酸素発生過電圧は+1.2 Vであるため、熱力学の窓の広さは1.2 Vとなる。電解

液の条件にもよるが、この熱力学の窓は、例えば白金電極を用いた場合は1.6～2.2 V、グラッシーカーボン電極を用いた場合は約2.8 Vであるのに対して、ダイヤモンド電極の場合は3.2～3.5 Vである。この広い熱力学の窓は、酸素と水素を発生させるのには不向きな電極であることを意味するが、その他の反応が電極で進行しうることになる。例えば、このダイヤモンド電極を排水処理に用いた場合は、排水の化学的酸素要求量(COD)を高効率で除去できることが知られている(特許文献1参照)。これは、ダイヤモンド電極の表面に多くのOHラジカルが発生し、このOHラジカルがCOD成分を炭酸ガス等までに無機化するメカニズムが関与しているものと考えられている(特許文献2参照)。このOHラジカルが電極表面で多く発生するため、ダイヤモンド電極を用いた飲料用、プール用、冷却棟用など水の殺菌方法が開発されつつある。

さらにダイヤモンドの特異的な電気化学特性として、バックグランド電流(残容電流)が他の電極と比較すると非常に低い点が挙げられる。バックグランド電流が低く、熱力学の窓が広いこと、ダイヤモンドは水溶液中に含まれている金属、生態系物質の微量センサー用電極としての用途が期待されている。

ところで、基材にダイヤモンドを成膜してダイヤモンド電極を製造する方法としては、ケミカルベーパーデポジション(CVD)が用いられ、現在主にホットフィラメントCVDとマイクロ波プラズマCVDの二種類の方法が用いられている。これらの方法は、双方とも高圧をかけない減圧下での人工ダイヤモンドの合成法である。

マイクロ波プラズマCVDでは、水素雰囲気下で数百ppmから数%のメタン、アセトン、その他ダイヤモンドの炭素源となる有機物気体に2.4 GHz程度のマイクロ波を照射してプラズマを発生させる。発生するプラズマ近傍に600～1000℃の温度に維持した基板をおくと、この基板上にダイヤモンド膜が成長する。ダイヤモンド膜に導電性を持たせるために、水素雰囲気下にメタンガス以外に例えばジボラン、酸化硼素等の硼素源を混在させると、p型の半導体ダイヤモンド膜が成長する。マイクロ波プラズマCVDにより、主にシリコンウエハー基板にダイヤモンドが成膜されており、センサー等の用途開発が期待されている。なお、シリコンとダイヤモンドは同じ第IV族の元素であるため、結晶構造も近いこと

イヤモンド膜のシリコン基板への密着性が良好であるとされている。シリコン上にダイヤモンドを成膜すると、非常に薄いシリコンカーバイドの中間層（インターレイヤー）が自然に生成され、このインターレイヤーによりダイヤモンド膜がシリコンウエハー基板に密着されることとなる。このマイクロ波プラズマCVDで生成するダイヤモンド膜は、比較的安定であり高品質なものであることが知られている（特許文献3参照）。

一方、ホットフィラメントCVDでは、炭素源として、メタン、エタン、プロパン、ブタン、不飽和炭化水素等の一種以上炭化水素、エタノール等のアルコール類、またはアセトン等のケトン類が、数%含まれている水素ガス雰囲気下で、タングステン、タンタルまたはルテニウム等のフィラメントを約2000℃までに加熱すると、フィラメント近傍に設置してある基板にダイヤモンド膜が成長する。この基板上に長いフィラメントを配置する事によって、大面積のダイヤモンド膜を製造することが可能となる。例えば、1m²の基板を成膜する場合、成膜チャンバーに挿入されている基板の上に、長さ1mのフィラメントを5cm間隔で20本設置すればよい。マイクロ波プラズマCVDと同様に、硼素源をメタン等とともに供給すると、p型の半導体がダイヤモンド膜が成長する。この時の基板温度は、約800℃に維持される。ホットフィラメントCVDは、このような大面積成膜が可能のため、サイズの制限がない金属基板へ成膜する技術が開発されている（特許文献4参照）。

- 20 (特許文献1) 特開平7-299467号公報
(特許文献2) 特開2000-254650号公報
(特許文献3) 特開平10-167888号公報
(特許文献4) 特開平9-124395号公報
(非特許文献1) 大串秀世、「未来材料」、2002年、第2巻、第10号、
25 p. 6-13

発明の開示

(発明が解決しようとする課題)

しかし、ダイヤモンド電極に用いられているシリコン基材は、シリコンウ

エハーを用いたものが多く、その表面積はきわめて小さいものであった。即ち、現在市販されているシリコンウエハーの主流サイズは直径が8インチ（200mm）であり、最も大きなシリコンウエハーサイズでも、直径が300mmである。従って、シリコンを基材とする大きな表面積を有するダイヤモンド電極を製造することには、限界があった。さらに、マイクロ波プラズマCVDを用いた場合は、数センチ角の小さな基板には問題なくダイヤモンドを成膜できるが、大型サイズの基板、例えばメーター角の基板となると、基板全面にダイヤモンド膜を形成させるのは非常に困難であるのが現状である。即ち、この大面積化の難しさは、このようなメーター角サイズの基板全面をカバーするプラズマを発生する技術的な難しさに起因している。

さらに、これらシリコンウエハーの厚さは通常約725 μ m以上であるため、面積の大きな導電性支持基材にダイヤモンドで成膜したシリコンウエハーを接合させて大面積の電極を作製しようとしても、シリコンウエハーの可撓性が少ないため接合が容易でなく、また、シリコンウエハーの導電性もその厚みのために低くならざるを得ず、電極として用いることには問題があった。

また、基板に単結晶ダイヤモンドを用いれば、マイクロ波プラズマCVDではホモエピタキシャル構造のダイヤモンドの成長が可能であるが、シリコンウエハー上に造られているダイヤモンド膜は、ほとんどの場合多結晶ダイヤモンド膜であった。

一方、上述したように、ホットフィラメントCVDではサイズの制限がない金属基板へ成膜する技術が開発され、金属基板としては、タンタル、ニオブ、タングステンが用いられている。

しかし、これらの基板金属の結晶構造は、ダイヤモンドのエピタキシャル結晶構造とは完全に異なるものである。従ってこの金属基板にダイヤモンドを密着させるのには、金属とダイヤモンドを接合する強固なインターレイヤー（中間層）が必須である。例えば、金属板であるニオブにダイヤモンドを成膜する場合、ニオブカーバイドのインターレイヤーを造る必要があるが、このニオブカーバイドの層は、シリコンカーバイドのように容易に形成されないため、ダイヤモンド成膜を開始する前に、別途ニオブカーバイド層を成膜するステップを設ける必要がある。

このような金属カーバイドの成膜条件は、基板金属の前処理、成膜温度、ガス組成条件によって大きく影響され、操作条件が複雑であり、各操作因子が形成される金属カーバイドに与える影響は、まだ完全に明らかになっていないのが現状である。

そして、金属カーバイド層の状態によって成膜させるダイヤモンド層の品質、特に安定性（耐久性）が大きく影響されるという問題があった。また、金属カーバイド層に直接ホットフィラメントCVDでダイヤモンドを成膜し始めても、結晶化が遅いため、通常は種結晶としてダイヤモンド微粉末を金属カーバイド層に埋め込む必要があった。

さらに、例えば、ニオブ基材のダイヤモンド電極を製造する場合は、最終的な電極と同じ形状にした導電性支持基材を準備し、この上にダイヤモンド膜を直接成膜していた。この成膜は800℃以上の高温で行われるため、導電性支持基材に熱ひずみ等が起こり、設計どおりの電極が得られないという問題があった。そして、電極が3次元的なものであると、この熱による変形がさらに顕著なものとなる。

さらに、従来のダイヤモンド電極の製造方法は、基本的にはバッチ式である。即ち、シリコンウエハーまたは金属母材を1ロットごとCVD装置に搬入し、CVD装置の減圧、昇温、成膜、降温、昇圧等を繰り返し、その製造方法に多大にエネルギーのロスがあった。そのため、これらの課題が特にダイヤモンド電極の量産化を妨げ、ダイヤモンド電極が普及しない理由の一つとなっていた。

本発明は、これらの問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、工業的に利用可能なダイヤモンド電極に用いるダイヤモンド成膜シリコン、さらにこれらの製造方法を提供することである。

（課題を解決するための手段）

本発明者らは、一定の厚さのシリコン基材に導電性ダイヤモンドを成膜したシリコンを用いることにより、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、厚さが500μm以下のシリコン基材の少なくとも1部を導電性ダイヤモンドで成膜したダイヤモンド成膜シリコンであって、シリコン基材が板状結晶成長法により製造されることを特徴とするダイヤモンド製膜シリコンである。

また、本発明は、厚さが500 μ m以下のシリコン基材の少なくとも1部をケミカルベーパーデポジションにより導電性ダイヤモンドで成膜することを特徴とするダイヤモンド成膜シリコンの製造方法である。

- さらに、本発明は、板状結晶成長法により厚さが500 μ m以下のシリコン
- 5 基材を製造する工程、
- 前記製造されたシリコン基材の少なくとも1部をケミカルベーパーデポジションにより導電性ダイヤモンドで成膜する工程、
- を含むことを特徴とするダイヤモンド成膜シリコンの製造方法である。

10 図面の簡単な説明

図1は、本発明のダイヤモンド成膜シリコンおよび電極の製造工程の概略を示す図である。

図2は、マイクロ波プラズマCVDを用いたダイヤモンド成膜シリコンの製造工程を示す図である。

- 15 図3は、ゴムダンパー部分の詳細を示す図である。

図4は、マイクロ波プラズマCVDを用いたダイヤモンド成膜シリコンの製造工程を示す図である。

図5は、ホットフィラメントCVDを用いたダイヤモンド成膜シリコンの製造工程を示す図である。

- 20 図6は、ホットフィラメントCVDを用いた各工程における温度変化を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

- 本発明に用いる板状結晶成長法とは、板状のシリコン基材を得る方法を意味し、厚さが500 μ m以下のシリコン基材を得られるものであれば特に制限はない。板状結晶成長法の具体例としては、EFG法（Edge-defined Film-fed Growth法）、ストリングリボン法またはデンドリティックウェブ法等が好ましい例としてあげることができ、この中でデンドリティックウェブ法がより好ましい例としてあげることができる。ここで、EFG法は、シリコン
- 25

融液を、融液の供給と結晶形状を規定する型であるダイのスリットを毛細管現象によって上昇させ、そこに種結晶を接触させて固化させたものを引き上げることに
より、シリコン基材を得る方法である。また、ストリングリボン法は、シリコン融液
5 中から複数のストリング（紐）を垂直方向に引き上げて、ストリングの間に表面張
力
力で支えられた膜を固化させたものを引き上げることに
より、シリコン基材を得る方法である。また、ストリングリボン法は、シリコン融液に
直接種結晶を接触させ、種結晶から伸びた複数のデンドライト（樹枝状結晶）の間
に表面張力で支えられた薄い膜（ウェブ）を固化させたものを引き上げることに
より、シリコン基材を得る方法である（特開昭63-144187号公報、特開20
10 00-319088号公報参照）。

これらの板状結晶成長法によれば、表面積の大きなシリコン基材を得るこ
とが容易であり、工業的に用いられる表面積の大きな電極に、本発明のダイヤモンド
成膜シリコンを用いる場合には、特に有利となる。

また、本発明に用いるシリコン基材の厚さの下限は、特に制限はないが、
15 取り扱いやすさの観点から、0.1 μm 以上のものが好ましい。即ち、本発明に用
いるシリコン基材の厚さとしては、好ましくは0.1 \sim 500 μm 、より好ましく
は10 \sim 300 μm 、さらに好ましくは50 \sim 200 μm である。なお、厚さが5
00 μm を超えると電気抵抗が高くなり、電極に用いた場合は不利となる。また、
500 μm を超えると可撓性が少なくなるため、壊れやすく、さらに高電流密度で
20 使用した場合に発生する熱による熱膨張を吸収できずに、割れやすくなるという問
題がある。

また、本発明に用いるシリコン基材は、単結晶、多結晶またはアモルファ
スのいずれであってもよいが、ダイヤモンド膜が成膜しやすく、密着性が優れると
いう観点から単結晶が好ましい。

25 長さの長いダイヤモンド成膜シリコンを製作する場合には、後述する図2、
図4に示した実施の形態を用いればよい。また、センサー等に用いるより小さなダ
イヤモンド成膜シリコンが必要な場合は、ダイヤモンドカッター等で任意に小さく
切断することにより得ることができる。

本発明のダイヤモンド成膜シリコンは、厚さが500 μm 以下のシリコン

基材の少なくとも1部をCVDにより導電性ダイヤモンドで成膜することにより製造することができる。以下に、本発明のダイヤモンド成膜シリコンの製造方法について、図面を参照して説明する。

図1に、本発明の製造方法の実施形態の一例を示す。この実施形態では、
5 板状結晶成長法1による厚さ500 μm 以下のシリコン基材の製造工程、CVDダイヤモンド成膜の前処理工程2、ダイヤモンド成膜工程3で構成される。その後、電極を製造する場合には、導電性支持基材の前処理工程4、導電性接合体を用いたダイヤモンド成膜シリコンと導電性支持基材の接合工程5、および電極組立て工程6が行われる。

10 シリコン原料とドーパントを投入し、板状結晶成長法1により厚さが500 μm 以下のシリコン基材が製造される（工程（a））。p型のシリコン基材を製造する場合は、ドーパントとして硼素原料、ガリウム原料、インジウム原料が好ましく用いられる。n型のシリコン基材を製造する場合は、ドーパントとしてリン原料、アンチモン原料、ヒ素原料が好ましく用いられる。ドーパントは、シリコン基
15 材の電気抵抗（体積抵抗率）が10 Ωcm 以下、好ましくは50 $\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下、さらに好ましくは15 $\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下になるように添加することが望ましい。なお、シリコン基材を熔融炉から引き上げた後に、イオン注入法でドーピングしてもよく、この場合はドーパントを熔融炉に入れる必要性はない。

シリコン基材の幅は、通常1mm～300mm、好ましくは5mm～20
20 0mm、さらに好ましくは10mm～150mmである。幅が1mm未満では、機械的な強度が弱いため、ダイヤモンド成膜が困難となる場合がある。また幅が300mmを超えると、均一なシリコン基材が得られにくい場合がある。ここで製造されるシリコン基材の長さはエンドレスであるため、連続的にダイヤモンド成膜の前
25 処理工程2、さらに、シリコン基材の少なくとも1部をCVDにより導電性ダイヤモンドで成膜する工程（工程（e））に、コンベヤ等で送ってもよい。この場合、工程（a）と工程（e）が連続して行われることとなる。

なお、シリコン基材の引き抜き速度は一定であるため、成膜するダイヤモンドの厚さによっては、成膜速度が追いつかない場合がある。即ち、CVDでダイヤモンド膜を成膜する場合の成膜速度は通常0.1～5 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度であるので、

例えば $3\mu\text{m}$ のダイヤモンド膜厚を $1\mu\text{m/h}$ で成膜する場合、CVDチャンバーの滞留時間が3時間近く必要となる。このような場合は、熔融炉から取り出した直後に、シリコン基材を所定の長さにダイヤモンドカッター等で切断することが好ましい。なお、ここで切断する長さは、最終的な電極の形状、用途または後述するCVD装置の構成に合わせることもできる。所定の長さに切断されたシリコン基材は、バッチ式で前処理工程2に送られる。

なお、熔融炉から引き抜いた直後のシリコン基材はまだ高温であるため、一旦 50°C/h 以下の緩やかな降温速度で冷却することが好ましい。常温近い温度にまで冷却されたシリコン基材は、前処理工程2に送られ、ここでシリコン基材の表面近傍に付着している金属不純物や酸化ケイ素皮膜等をクリーニングおよびエッチングされる。金属不純物の除去には、通常塩酸水溶液等が、酸化ケイ素皮膜の除去には通常フッ酸水溶液が、それぞれ用いられる。なお、エッチング後数時間放置することにより酸化ケイ素の皮膜が自然に形成されるため、この酸化ケイ素の除去作業は、ダイヤモンド成膜工程3に送る直前に行うことが好ましい。

本発明において、ダイヤモンド成膜の工程は、連続式またはバッチ式のいずれでも行うことができる。連続式で行う場合はマイクロ波プラズマCVDを用いることが好ましく、バッチ式で行う場合はホットフィラメントCVDで行うことが好ましいが、これらの組み合わせに限定されるものではない。

図2、図4、図5に、シリコン基材のダイヤモンド成膜工程の一例を示す。図2は $1\text{m} \sim 20\text{m}$ 、図4は $20\text{m} \sim 300\text{m}$ 、図5は 2m 以下の長さのシリコン基材をダイヤモンド成膜するのに適した例であるが、これらの寸法は目安であり、厳密に守る必要性はない。

図2は、マイクロ波プラズマCVDで長さ $1\text{m} \sim 20\text{m}$ のシリコン基材をダイヤモンド成膜するのに適した例である。マイクロ波発生部は、マイクロ波発生源20、マイクロ波の導波管21、マイクロ波を透過させる窓22で構成されている。マイクロ波発生源20は通常使用されている 2.45GHz のものでもよく、またはより高周波のものを用いてもよい。窓22は、サファイヤ、石英等のマイクロ波が透過し、且つ圧力的に遮断であるものであれば特に制限はない。所定の温度、圧力においてCVDチャンバー23内に水素、メタン等の炭素源、ドーパント源で

構成される反応ガス 24 を挿入してマイクロ波照射を行うと、プラズマボール 26 が発生し、シリコン基材 27 の表面でダイヤモンドの成膜が進行する。

ダイヤモンド成膜時のシリコン基材の温度は、600～1000℃の所定温度に制御することが好ましい。シリコン基材の温度制御を行うために、ヒーター

5 33 を設けてもよい。

CVDチャンバー 23 をダイヤモンド成膜時に常に一定の圧力に維持するために、または装置のスタートアップ時のクリーニング等で高真空引きをするために、CVDチャンバーは、経路 25 を介して真空ポンプに連結されている。CVD装置には、マイクロ波発生部の他に、シリコン基材 27 が搬入、排出される部分に

10 別途真空チャンバー 30 および 31 を設けることが好ましい。真空チャンバー 30 は 30a、30b、30c、また真空チャンバー 31 は 31a、31b、31c と、圧力と温度が異なった 3 のパーティションに区別されている。パーティション 30a、30b、31b および 31c には、個別に圧力を調整するための真空ポンプ、

15 圧力制御機構が設けられている。チャンバー 30 および 31 は、CVDチャンバー 23 と開口部 32 によって区切られており、パーティション 30c および 31a の圧力は、CVDチャンバー 23 と同圧である。パーティション 30b および 31b の圧力は、CVDチャンバー 23 より高圧に維持される。例えば、CVDチャンバー 23 が 10 Torr で運転される場合は、パーティション 30b および 31b の圧力は、100 Torr に維持させる。この時パーティション 30a および 31c

20 の圧力は、例えば 400 Torr に設定される。このようにCVDチャンバー 23 の圧力と外気圧とを、パーティションを介して段階的に減圧となる機構を設けることが好ましい。これは、シリコン基材と同伴して空気等がCVDチャンバー 23 に漏れないようにするためである。なお、パーティション 30a、30b、30c のいずれかによる圧力の調整は、本発明の少なくとも 1 回圧力を調整する工程 (d)

25 を構成し、また、パーティション 31a、31b、31c のいずれかによる圧力の調整は、本発明の少なくとも 1 回圧力を調整する工程 (f) を構成する。

さらにこれらのパーティションには、空気の進入を防ぐためにゴムダンパー 29 が設けられている。図 3 に、ゴムダンパー部分の詳細を示す。ゴムダンパー 29 は、上下に取り付けられている 2 枚のゴム板 29a および 29b で構成されて

おり、パーティション30aの壁面に接着されて、さらにネジ止めされている。この上下のゴム板29aおよび29bは、重なり合う部分があり、この重なった部分の間にシリコン基材27が挟まれる。またゴム板29aおよび29bが約90度屈曲した場所に間隔があくので、この部分はタッパ29cで密閉されている。この

5 ゴムダンパー29は、片側が減圧になっているため、圧力の差によってシリコン基材27に密着し、空気の進入を防ぐ機構として働く。ゴムダンパー29の材料には天然ゴム、シリコンゴム等の各種ゴム材料を用いることができるが、好ましくは耐熱性、耐薬品性に優れているフッ素系のゴムが使用される。このゴムダンパー29を用いた空気の遮断機構は、厚さが500 μ m以下のシリコン基材を用いることで

10 初めて可能になるものである。従来の1mm近い厚み、径300mmの丸いシリコンウエハーで実現できないものである。パーティション30cおよび31aの長さは、シリコン基材の搬入スピードにより適宜決定されるものであるが、通常は50cm程度である。なお、パーティション30cおよび31aの長さを極端に短くすると、これらのゴム材料を用いた場合でも、温度が150℃以上になると密閉性が

15 低くなる場合がある。なお、この実施の形態の例では、これらのパーティションの温度を制御する機構を設ける必要はないが、精密な温度制御を行う場合は、温度制御機構を設けてもよい。

真空チャンバー30および31は、導入するシリコン基材の厚さが500 μ m以下と薄いため、高さを低く、例えば1mm以下とすることができ、コンパクトな装置構造が可能となる。開口部32は、マイクロ波を遮断でき且つシリコン基材が挿入できるに高さであり、ダイヤモンド成膜するシリコン基材の厚みによって可変できるゲート構造を設けることもできる。開口部32の幅も成膜するシリコン

20 基材に適宜あわせることができ、通常は300mm以下である。この開口幅は比較的広いが高さが低いため、マイクロ波が外気または真空チャンバー30および31に漏れる心配はない。この開口部32およびCVDチャンバー23は、マイクロ波を遮断するために金属性であることが好ましい。また、シリコン基材は可撓性を有するため、CVDチャンバー23のヒーター33の上には、金網またはすのこ構造の支えを設けることが好ましい。

25

シリコン基材のCVDチャンバー23の通過速度は、CVDチャンバー2

3の前後にある回転機構28で調整される。成膜開始時には、入り口側の回転機構28aでシリコン基材27の先端をプラズマボール26の下まで押し出し、ダイヤモンド成膜シリコンが出口側の回転機構28bに到達した後に、この出口側の回転機構28bでチャンパー通過速度の調整を行ってもよい。シリコン基材27のCVDチャンパー23内での滞留時間は、この回転機構28で可変でき、ダイヤモンド成膜の厚さの調整が可能となる。例えば、シリコン基材27の通過速度としては、 $1\text{ mm/h} \sim 500\text{ mm/h}$ を挙げることができる。なお、技術の発展により、より高速でダイヤモンド成長できるCVD技術が今後開発されると、この通過速度はより高速化できることは無論である。なお、シリコン基材27は、CVDチャンパー23内のプラズマボール26の下方に到達して、初めてダイヤモンド成膜が開始される。従って、シリコン基材27がプラズマボールの下方に到達するまでは、より高速で挿入しても差し支えない。CVDチャンパー23の壁面に別途、石英等の覗き窓を設けてプラズマボール26に到達したことを確認してもよい。この場合、電子レンジに用いるような金網または金網状に金属を印刷したマイクロ波遮断機構を窓に設けることが好ましい。

なお、マイクロ波プラズマCVDでは、特に大面積のプラズマを発生、制御することが難しいため、この実施の形態の例で用いられるシリコン基材の幅は、通常300mm以下、好ましくは200mm以下、さらに好ましくは150mm以下である。

本発明では、厚さが500 μm 以下のシリコン基材を成膜基材として用いることにより、マイクロ波プラズマCVDで連続的且つ容易にダイヤモンド成膜が可能となり、後述の電極の量産製造に寄与するものである。

図4に、長さ20m以上のシリコン基材をダイヤモンド成膜するのに好ましい実施の形態を示す。図4では、CVDチャンパー23およびマイクロ波発生部は図2と同様であるが、シリコン基材の搬入および排出機構が異なる。板状結晶成長法によりシリコン基材27を製造した後、シリコン基材を巻き取る工程(b)により、シリコン基材27はドラム41に巻きつけられた状態におかれる。ドラム41の径は、通常50mm以上、好ましくは300mm以上、さらに好ましくは600mm以上である。径が50mm未満の場合は、特に単結晶のシリコン基材におい

て曲げによる亀裂が入りやすくなる。また、ダイヤモンド成膜シリコンは、ドラム 43 に巻物として回収され、このドラム 43 の径も 50 mm 以上とすることが好ましい。また、成膜されるダイヤモンド膜の厚さは通常 20 μm 、好ましく 10 μm 以下、より好ましく 5 μm 以下である。ドラム 42 に回収されるため、ダイヤモンド膜の厚さが 20 μm 以上であると、ダイヤモンド膜部分に亀裂が起こりやすくなる。また、ドラム 42 の設置方法としては、ダイヤモンド成膜された面が外側になるようにすることが好ましい。これは、ダイヤモンドの熱膨張率がシリコンより低いためである。すなわち、ダイヤモンドが成膜される 600 ~ 1000 $^{\circ}\text{C}$ の CVD チャンバー内では、シリコン基材は伸びた状態になっている。これを常温付近までに降温するとダイヤモンド層はシリコン基材の縮小により、加圧された状態になる。ドラムボックス 42 でダイヤモンドが成膜されている面を中向きして巻きつけると、さらにこのダイヤモンド成膜層を加圧することになり、ダイヤモンド層に不安定性を与える要因になる。

シリコン基材 27 のロード、アンロードはバッチ式であるが、一旦セットされれば長いシリコン基材を連続的に成膜できるため、後述の電極の量産化に充分その役割を果たす。ドラムボックス 40 および 42、通路 44 および 45 の圧力は、CVD チャンバー 23 と基本的に同圧になっており、圧力的に外気と隔離できる構造となっている。成膜をスタートするときは、ドラムボックス 40、42 を開放し、シリコン基材 27 を巻物状としたドラム 41 を設置し、巻き取り開始を可能にするためシリコン基材の先端をドラム 43 まで張る。この時、プラズマボール 26 の下方からドラム 43 までのシリコン基材は、成膜されず無駄になるので、ここでは他の材料のダミーをシリコン基材 27 の先端に接合して用いてもよい。ドラム 41 を設置後、経路 25 につながっている真空ポンプを用いて 0.1 Torr 以下まで系全体を減圧し、空気を除き取る。ついで反応ガス 24 を CVD チャンバー 23 に挿入し、ガス流量と真空ポンプの調整を行い、所定の減圧下でマイクロ波発生装置を稼働させて成膜操作を開始する。なお、シリコン基材 27 の CVD チャンバー 23 内の通過速度は、回転機構 46 を用いて制御させることが好ましい。ドラム 43 の回転は、シリコン基材をたるみ無く巻きとれる程度のトルクをかけておき、滞留時間の制御には回転機構 46 の回転数で調整する。ドラム 43 の回転数を一定にして

においてもダイヤモンド成膜シリコンが巻き取られるのに伴い、径が大きくなり、通過速度が一定に制御できないためである。通過速度は、成膜したいダイヤモンド膜の厚みによって調整できるが、通常は $1\text{ mm/h} \sim 500\text{ mm/h}$ である。なお、技術の発展により、より高速でダイヤモンド成長できるCVD技術が今後開発されると、この通過速度はより高速できることは無論である。なお、回転機構46によりシリコン基材27をCVDに搬入する工程は、本発明の巻き取ったシリコン基材をCVD装置に供給する工程(c)を構成する。また、ドラム43にダイヤモンド成膜シリコンを巻き取る工程は、本発明のダイヤモンド成膜シリコンを巻き取る工程(g)を構成する。

本発明では、図2および図4に示した例から明らかなように、通常は大面積での成膜が困難であるマイクロ波プラズマCVDを用いても、連続的なダイヤモンド成膜が可能となり、後述の電極の量産化に大きく貢献することとなる。

次に図5に、ホットフィラメントCVDを用いた場合の本発明の実施の形態の一例を示す。これは、シリコン基材の長さが2m以下の場合に適した成膜方法および装置である。成膜装置は、CVDチャンバー51、ロードチャンバー52、アンロードチャンバー53、ヒーティングチャンバー54、クーリングチャンバー55で構成され、ロードおよびアンロードチャンバーはゲート56およびゲート57により圧力的に完全に隔離できる構造となっている。さらにロードチャンバー52はシリコン基材27の搬入用のゲート58を、アンロードチャンバー55はダイヤモンド成膜シリコンの取り出し用のゲート59を有する。各チャンバー下部には、シリコン基材27の搬送用の金属製のコンベヤ60、61、62が設置されている。CVD成膜のためのタングステンフィラメント50が、シリコン基材27の長さ方向と直角になるように、CVDチャンバー51の上部に設置されている。タングステンフィラメントは、必ずしも直角に設置する必要性はないが、直角に設置するのが好ましい。即ち、シリコン基材27の長さが1m以上の場合、同じ方向に設置しようとするフィラメントも1m以上のものを設置する必要性が出てくるが、ダイヤモンド成膜時はこのフィラメント温度が約 2000°C もの高温になり、フィラメント自体もたるみが出てくる。このため、できるだけ短いフィラメントで設置できるよう、直角に位置することが好ましい。CVDチャンバー51には反応ガス24

の挿入用の配管と、真空引きするための経路 2 5 が設置されている。ロードチャンパー 5 2、アンロードチャンパー 5 3 には、水素挿入ライン 6 3 および 6 4 が設置されており、さらに真空引きするライン 6 5 および 6 6 が設置されている。また CVD チャンパー 5 1 には、ダイヤモンド成膜時のシリコン基材温度を制御するためのヒーター 3 3 が設けられており、ダイヤモンド成膜時のシリコン基材温度は 6 0 0 °C ~ 1 0 0 0 °C の範囲に制御される。

ヒーティングチャンパー 5 4 およびクーリングチャンパー 5 5 は、図 6 に示すように、CVD チャンパー 5 1 のシリコン基材温度 (T_{cvd}) から室温 ($R T$) までに急激な昇温または降温が起こらないような構造となっている。これは、温度ショック等によりシリコン基材 2 7 に破損を生じさせないためである。さらに、ダイヤモンド成膜シリコンでは、ダイヤモンド層とシリコンの熱膨張率の違いに起因する降温操作により生じた応力を緩和させる必要性があるためである。この降温または昇温速度は、シリコン基材温度の変化が 5 0 °C / h 以下になるようにすることが好ましい。ヒーティングチャンパー 5 4 およびクーリングチャンパー 5 5 では CVD チャンパー 5 1 の放熱、熱滞留により自然にこのような温度分布が通常形成されるが、より正確な温度分布維持をする場合は、補助用のヒーターまたは間接冷却機構をヒーティングチャンパー 5 4 および / またはクーリングチャンパー 5 5 の下部に設けてもよい。

次に、この実施の形態におけるシリコン基材の成膜操作について説明する。

定常状態では、CVD チャンパー 5 1、ヒーティングチャンパー 5 4 およびクーリングチャンパー 5 5 内に、水素ガス、数 % のメタン、数 1 0 0 ~ 数 1 0 0 0 p p m のドーパント源が、0. 5 ~ 1 0 0 T o r r の圧力に維持されている。CVD チャンパー 5 1 では、フィラメント 5 0 の温度が 2 0 0 0 °C 近傍、基材温度が 8 0 0 °C 近傍に維持されており、ダイヤモンド成膜が行われる。ゲート 5 6 は閉となっており、ゲート 5 7 は開となっている。シリコン基材 2 7 の挿入には、まずロードチャンパー 5 2 内を真空引き (0. 1 T o r r まで) し、反応ガスをロードチャンパー 5 2 内から除去する。ついでロードチャンパー 5 2 に空気を、水素ラインとは別経路 (図示は省略) により挿入して常圧にする。常圧になって初めてゲート 5 8 が開けられ、シリコン基材 2 7 がロードチャンパー 5 2 に挿入される。図 5 にはシリコ

ン基材を1枚のみロードしてあるが、挿入する数は複数であってもよい。シリコン
基材27を挿入後、ゲート58は密閉され、真空引きを行い、ロードチャンバー5
2内から空気が除去される。ついでライン63から水素を挿入してCVDチャンバ
ー51の圧力と同圧にしておき、この状態で成膜スタンバイとなる。CVDチャン
5 ー51内では順次シリコン基材27が成膜されており、成膜が終了したダイヤモ
ンド成膜シリコンは連結しているクーリングチャンバー55に移り、緩やかな冷却
で室温近い温度まで降温される。ゲート57は開となっているため、冷却が終了し
たダイヤモンド成膜シリコンがアンロードチャンバー53に近づいてくると、アン
ロード操作が開始される。ダイヤモンド成膜シリコンがアンロードチャンバー53
10 に近づくと、まずダイヤモンド成膜シリコンが完全にアンロードチャンバー53内
に入るように、コンベヤ60の送り操作が行われる。このダイヤモンド成膜シリコ
ンがアンロードチャンバー53に近づいたことは、各種市販されているレーザー等
の位置センサーで感知できる。アンロードチャンバー53にダイヤモンド成膜シリ
コンが完全に挿入されると、ゲート57が閉じられ、ライン66の真空引きにより
15 反応ガスが除去される。ついでアンロードチャンバー53に、水素ラインとは別の
経路（図示は省略）により空気が挿入され、ゲート59を開放してダイヤモンド成
膜シリコンが取り出される。アンロード操作開始のゲート57が閉となった時点で、
ロードチャンバー52にスタンバイ状態になっていたシリコン基材27のロード操
作が行われる。ロード操作では、ゲート56が開放されコンベヤ61の送り操作が
20 行われる。この時ヒーティングチャンバー54のコンベヤ60は常に一定の速度で
移動しているため、完全にシリコン基材27が昇温チャンバーに移るのには時間が
掛かる。完全に昇温チャンバーに移ったことを、レーザー等の位置センサーで確認
することが好ましい。ヒーティングチャンバー54にシリコン基材が完全に移ると、
ゲート56が閉じられる。またアンロードチャンバー53からダイヤモンド成膜シ
25 リコンの取り出しが終ると、ゲート59は密閉され、アンロードチャンバー53内
の空気は真空引きにより除去される。ついで、水素ガスがライン64より導入され、
CVDチャンバー51と同圧にされる。同圧になった事が確認された後に、ゲート
57が開放される。このような操作を繰り返しながら、半連続的にホットフィラメ
ントCVDでダイヤモンド成膜が行われる。この実施の形態の例では、ロードおよ

びアンロード操作で同圧にするために水素ガスを充填しているが、水素ガスのかわりに反応ガスそのものを充填してもよい。なお、炭素源が含まれている反応ガスが、300～600℃の中温雰囲気下に置かれるとすすが発生する傾向があるので、好ましくは水素ガスがロードおよびアンロード操作で用いられる。ロードおよびアン

- 5 ロードチャンバーの大きさは、シリコン基材27がコンベヤの上に入り込めるものあればよい。高さを低くすることができる。このため、真空引き、水素ガスを充填する容量が少なく済み、コンパクトなロードおよびアンロードチャンバーの設計が可能である。すなわち、従来のホットフィラメントCVD装置のように、CVDチャンバー全体の真空引きの必要性がない。また、本実施例によるとCVDの
- 10 フィラメントおよびCVDチャンバーの温度は常に略一定である。従来のホットフィラメントCVD装置および方法のように、基材ごとに昇温、降温、真空引きを繰り返す必要性がなく、電気代等の成膜コストを著しく低減でき、さらにフィラメントも長寿命化される。

(発明の効果)

- 15 本発明によれば、ダイヤモンド電極に用いるためのダイヤモンド成膜シリコンを容易に製造することができる。また、本発明のダイヤモンド成膜シリコンを用いることにより、大面積の電極あるいは3次元形状の電極を得ることができる。

請求の範囲

1. 厚さが500 μ m以下のシリコン基材の少なくとも1部を導電性ダイヤモンドで製膜したダイヤモンド製膜シリコンであって、シリコン基材が板状結晶成長法
5 により製造されることを特徴とするダイヤモンド成膜シリコン。
2. 板状結晶成長法が、EFG法、ストリングリボン法またはデンドリティックウェブ法から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第1項に記載のダイヤモンド成膜シリコン。
3. シリコン基材が単結晶、多結晶またはアモルファスである請求の範囲第1項
10 または第2項に記載のダイヤモンド成膜シリコン。
4. ケミカルペーパーデポジションによりシリコン基材を導電性ダイヤモンドで成膜することにより得られる請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のダイヤモンド成膜シリコン。
5. 厚さが500 μ m以下のシリコン基材の少なくとも1部をケミカルペーパー
15 デポジションにより導電性ダイヤモンドで成膜することを特徴とするダイヤモンド成膜シリコンの製造方法。
6. 板状結晶成長法により厚さが500 μ m以下のシリコン基材を製造する工程
(a)、
前記製造されたシリコン基材の少なくとも1部をケミカルペーパーデポジションに
20 より導電性ダイヤモンドで成膜する工程(e)、
を含むことを特徴とするダイヤモンド成膜シリコンの製造方法。
7. 板状結晶成長法が、EFG法、ストリングリボン法またはデンドリティックウェブ法から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第6項に記載のダイヤモンド成膜シリコンの製造方法。
8. 前記工程(a)および工程(e)が連続して行われることを特徴とする請求
25 の範囲第6項または第7項に記載のダイヤモンド成膜シリコンの製造方法。
9. 前記工程(a)と工程(e)との間に、
少なくとも1回圧力を調整する工程(d)、
をさらに含むことを特徴とする請求の範囲第6項ないし第8項のいずれかに記載の

ダイヤモンド成膜シリコンの製造方法。

10. 前記工程（e）の後に、

少なくとも1回圧力を調整する工程（f）、

をさらに含むことを特徴とする請求の範囲第6項ないし第9項のいずれかに記載の

5 ダイヤモンド成膜シリコンの製造方法。

11. 前記工程（a）と工程（e）との間、または存在する場合には工程（d）と工程（e）との間に、

シリコン基材を巻き取る工程（b）、

前記巻き取ったシリコン基材をケミカルペーパーデポジション装置に供給する工程

10 （c）、

をさらに含むことを特徴とする請求の範囲第6項、第7項、第9項または第10項のいずれかに記載のダイヤモンド成膜シリコンの製造方法。

12. 前記工程（e）の後、または存在する場合には工程（f）の後に、

ダイヤモンド成膜シリコンを巻き取る工程（g）、

15 をさらに含むことを特徴とする請求の範囲第6項ないし第11項のいずれかに記載のダイヤモンド成膜シリコンの製造方法。

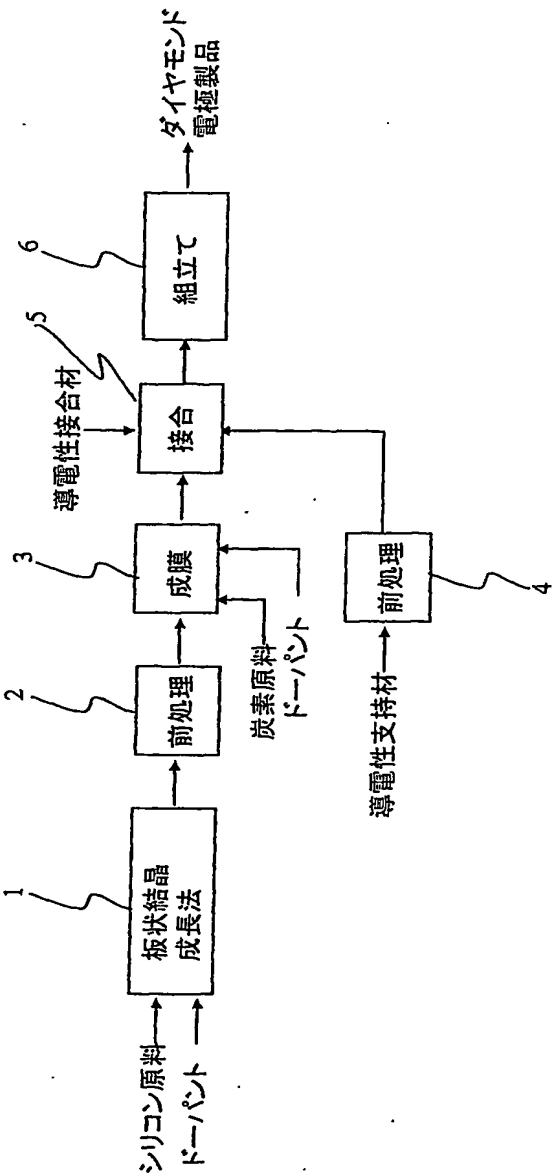


図 1

2 / 3

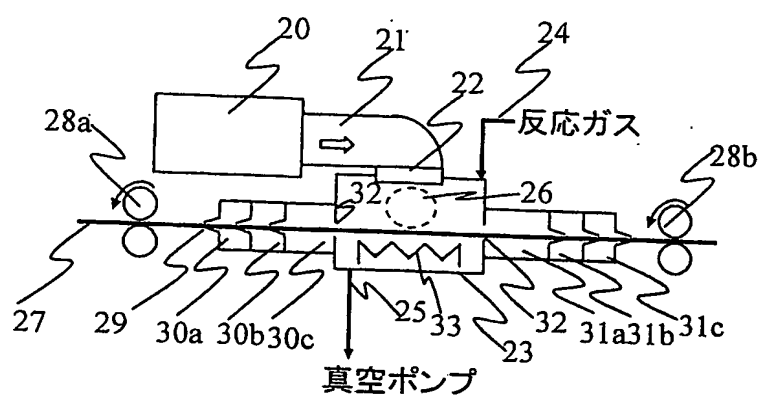


图 2

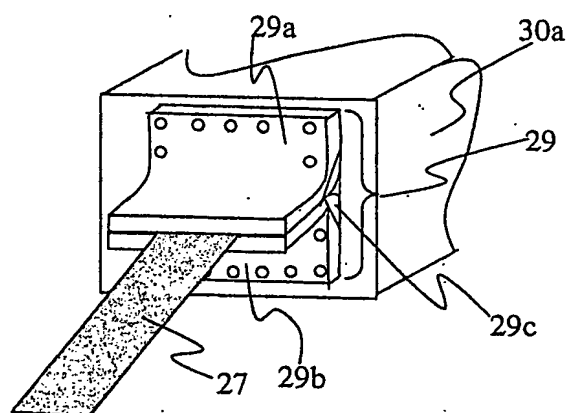


图 3

3 / 3

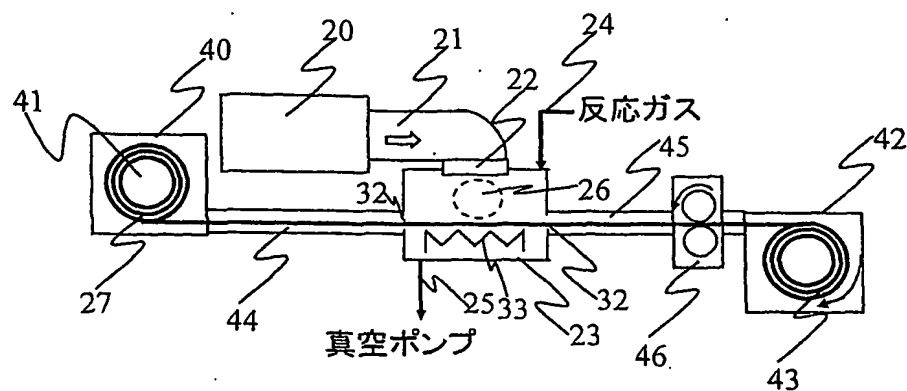


図 4

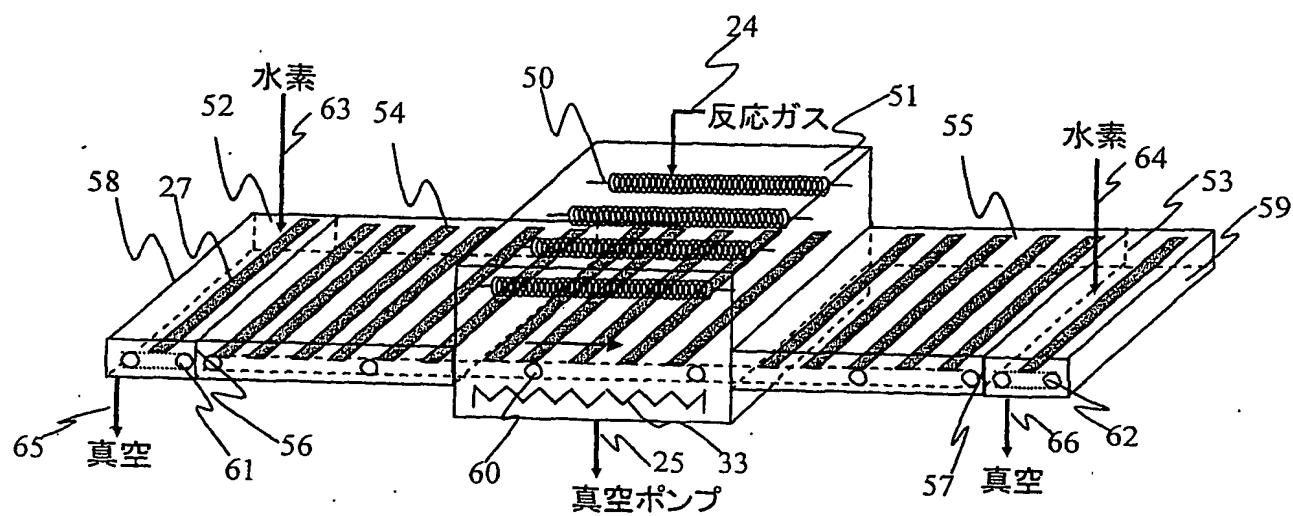


図 5

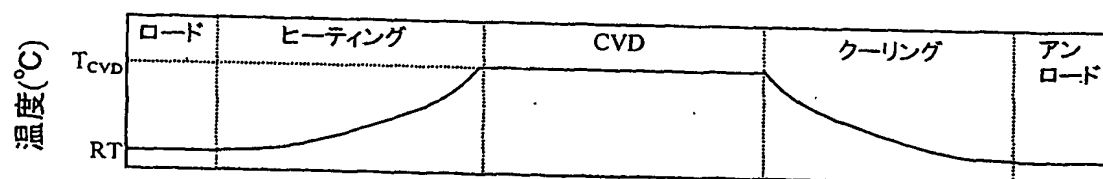


図 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16552

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C30B29/04, C30B29/06, C23C16/27

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C30B29/04, C30B29/06, C23C16/27

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE, WPI, JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 617147 A2 (CANON KABUSHIKI KAISHA), 28 September, 1994 (28.09.94), Page 4, line 54 to page 6, line 58 & JP 6-279185 A & US 5607560 A	1, 3-6, 8-10 2, 7, 11, 12
A	EP 659691 A1 (EASTMAN KODAK CO.), 28 June, 1995 (28.06.95), & JP 7-299467 A & US 5399247 A	1-12
A	US 5993919 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LTD.), 30 November, 1999 (30.11.99), & JP 10-167888 A & EP 846792 A1	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 February, 2004 (23.02.04)

Date of mailing of the international search report
09 March, 2004 (09.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/16552

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C30B29/04, C30B29/06, C23C16/27

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C30B29/04, C30B29/06, C23C16/27

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CAS ONLINE, WPI, JSTPlus (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	EP 617147 A2 (CANON KABUSHIKI KAISHA) 1994.09.28 第4頁第54行-第6頁第58行 & JP 6-279185 A & US 5607560 A	1, 3-6, 8-10 2, 7, 11, 12
A	EP 659691 A1 (EASTMAN KODAK COMPANY) 1995.06.28 & JP 7- 299467 A & US 5399247 A	1-12
A	US 5993919 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LTD.) 1999.11.30 & JP 10-167888 A & EP 846792 A1	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.02.2004

国際調査報告の発送日

09.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

横山 敏志

4G

2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416